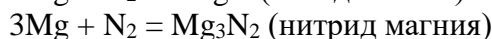


**Муниципальный этап всероссийской олимпиады школьников по химии
2020/2021 учебный год. 10 класс. 240 минут**

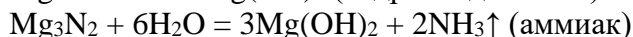
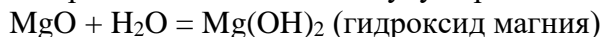
Задача 10-1. (5 баллов)

Продукт сгорания магния на воздухе (при температуре 800 °С и давлении 1 атм.) растворили в кипящей воде. При растворении в осадок выпало 2,32 г белого вещества, при этом в воздухе ощущался слабый неприятный запах. Напишите все возможные уравнения реакций и назовите их продукты по номенклатуре ИЮПАК. Вычислите объем газа, выделившегося в ходе реакции.

Решение 10-1: Магний – очень активный металл, при сгорании на воздухе он может взаимодействовать как с кислородом, так и с азотом. Таким образом, для сгорания магния можно предположить две реакции:



При растворении веществ в воде будут происходить следующие процессы:



Гидроксид магния – кристаллическое вещество белого цвета, плохо растворим в воде. Выделяющийся газ – аммиак – обладает характерным неприятным запахом. Таким образом, можно предположить, что продуктом сгорания магния был именно нитрид, а не оксид. Чтобы определить объем выделившегося газа необходимо воспользоваться уравнением Клапейрона-Менделеева (поскольку условия отличаются от стандартных): $pV = nRT$. Отсюда $V = nRT/p$. $p = 1 \text{ атм.} = 101325 \text{ Па}$. $T = 800 \text{ °С} = 1073 \text{ К}$. $R = 8,314 \text{ Дж/(моль*К)}$

Согласно уравнению растворения нитрида магния в воде, $n(\text{Mg}(\text{OH})_2) : n(\text{NH}_3) = 3:2$.

Тогда, $n(\text{NH}_3) = 2 \cdot m(\text{Mg}(\text{OH})_2) / (3 \cdot M(\text{Mg}(\text{OH})_2)) = 2 \cdot 2,32 \text{ г} / (3 \cdot 58 \text{ г/моль}) = 0,027 \text{ моль}$

Тогда: $V = 0,027 \text{ моль} \cdot 8,314 \text{ Дж/(моль*К)} \cdot 1073 \text{ К} / 101325 \text{ Па} = 2,38 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 = 2,38 \text{ л}$.

Баллы:

2 балла - за реакции взаимодействия магния с азотом и кислородом и растворения продуктов горения в воде (по 0,5 балла за реакцию)

2 балла – за название продуктов (по 0,5 балла за вещество)

1 балл – за определение объема выделившегося аммиака

Задача 10-2. (12 баллов)

Как говорится, «красота – это страшная сила». В 1775 году шведский химик-фармацевт Карл Вильгельм Шееле получил соединение красивого зеленого цвета, которое позднее стали называть «зеленью Шееле». Полученный им пигмент быстро стал популярен в среде художников и модельеров, которые использовали его для обработки тканей. К концу 19-го века «зелень Шееле» практически полностью вытеснила известные ранее пигменты зеленого цвета. К сожалению, за такую красоту многим пришлось расплачиваться собственной жизнью из-за высокой токсичности такого соединения, поэтому в настоящее время оно запрещено к применению во всех странах мира.

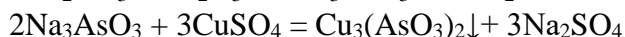
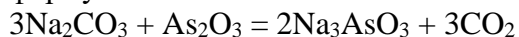
Чтобы получить «зелень Шееле», к раствору натриевой соды, нагретому до 90°С, прибавляют оксид трехвалентного мышьяка, в результате чего получается новая соль. К свежеполученному раствору этой соли добавляют раствор медного купороса, в результате чего выпадает практически нерастворимый в воде зеленый осадок. После его фильтрации осадок высушивают при 43°С, а затем нагревают до 50-60°С, чтобы усилить его окраску. Цвет «зелени Шееле» варьируется в зависимости от соотношения меди и мышьяка, поскольку она представляет собой смесь из нескольких соединений, элементный состав которых приведен в таблице ниже.

Соединение	$\omega(\text{Cu}), \%$	$\omega(\text{As}), \%$	$\omega(\text{O}), \%$	$\omega(\text{H}), \%$
1	22,91	54,02	23,07	-
2	37,28	43,95	18,77	-
3	33,90	39,96	25,60	0,54
4	40,35	31,71	27,09	0,85

- 1) Напишите уравнения реакций, приводящих к получению «зелени Шееле» (для любого из четырех соединений).
- 2) Предположите состав четырех соединений, входящих в состав «зелени Шееле».
- 3) Предположите, почему окраска пигмента усиливается при его высушивании и последующем нагревании.
- 4) Одним из недостатков «зелени Шееле» является то, что со временем она чернеет на воздухе. Предположите причину такого поведения этого пигмента.

Решение 10-2:

1) При взаимодействии оксида мышьяка (III) с карбонатом натрия (натриевой содой) образуется соль мышьяковистой кислоты – арсенит натрия (NaAsO_2 или Na_3AsO_3). При взаимодействии арсенита натрия с сульфатом меди (II) (медным купоросом) в осадок выпадает арсенит меди (II), который может иметь различные формулы в зависимости от соотношения сульфата меди (II) и арсенита натрия. Ниже приведена одна из возможных формул:



2) Поскольку из формул известно, что некоторые соединения могут содержать водород, можно предположить, что такие арсениты либо являются кристаллогидратами и содержат молекулы кристаллизационной воды, либо являются кислыми солями (гидроарсенит). В таком случае, общая формула арсенита меди (II) – $\text{Cu}_a\text{As}_b\text{O}_c\text{H}_d$. Соотношение $a:b:c:d = n(\text{Cu}):n(\text{As}):n(\text{O}):n(\text{H})$. Пусть масса арсенита составляет 100 г. Тогда по значениям массовой доли можно вычислить массы и количества элементов в составе арсенита меди (II):

Соединение	m (Cu), г	m (As), г	m (O), г	m (H), г
1	22,91	54,02	23,07	-
2	37,28	43,95	18,77	-
3	33,90	39,96	25,60	0,54
4	40,35	31,71	27,09	0,85

Соединение	n(Cu), моль	n(As), моль	n(O), моль	n(H), моль
1	0,36	0,72	1,44	-
2	0,58	0,59	1,17	-
3	0,53	0,53	1,60	0,54
4	0,63	0,42	1,69	0,85

Для нормировки полученных значений и нахождения значений a, b, c и d разделим полученные количества элементов на наименьшее количество моль (n(Cu) в случае соединений 1-3, n(As) в случае соединения 4):

Соединение	a	b	c	d
1	1	2	4	-
2	1	1	2	-
3	1	1	3	1
4	1,5	1,0	4,0	2,0

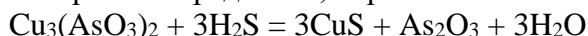
Из таблицы видно, что в случае соединения 4 можно умножить полученные значения на 2, чтобы получить следующее соотношение $a:b:c:d = 3 : 2 : 8 : 4$.

В таком случае брутто-формулы соединений 1-5:

1. $\text{CuAs}_2\text{O}_4 = \text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ – метаарсенит меди (II)
2. CuAsO_2 – метаарсенит меди (I)
3. $\text{CuAsO}_3\text{H} = \text{CuHAsO}_3$ – гидроарсенит меди (II)
4. $\text{Cu}_3\text{As}_2\text{O}_8\text{H}_4 = \text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2 * 2\text{H}_2\text{O}$ – двухводный ортоарсенит меди (II)

3) Окраска пигмента усиливается при высушивании и нагревании, т.к. происходит испарение воды и ее удаление из координационной сферы меди (II), в результате чего окраска соединения становится более насыщенной.

4) Одним из наиболее устойчивых соединений меди (II) является ее сульфид черного цвета. Если в воздухе присутствует даже незначительное количество сероводорода, то арсенит меди реагирует с ним с образованием сульфида меди (II), что и обуславливает почернение предметов, окрашенных «зеленью Шееле»:



Баллы:

2 балла – за уравнения реакций, приводящих к получению арсенита меди (II) (по 1 баллу за каждую реакцию)

8 баллов – за расчет возможных формул арсенита меди (II) (по 2 балла за каждую формулу)

1 балл – за объяснение причины насыщения окраски при высушивании и нагревании «зелени Шееле»

1 балл – за объяснение причины почернения «зелени Шееле»

Задача 10-3. (10 баллов)

Для реакции $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 (\text{ж}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж}) \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} (\text{р}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{ж})$ константа скорости прямой реакции при температуре 9,6 °С составляет 38,45 мл/(моль*с). Зависимость скорости реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

где k – константа скорости реакции, A – предэкспоненциальный множитель, не зависящий от температуры, E_a – энергия активации реакции, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура

Найдите значение константы скорости прямой реакции при температуре 45,8 °С, если энергия активации обратной реакции равна 53,5 кДж/моль, а энтальпии образования исходных и конечных продуктов реакции составляют:

Вещество	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 (\text{ж})$	$\text{H}_2\text{O} (\text{ж})$	$\text{CH}_3\text{COOH} (\text{р})$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{ж})$
ΔH_f^0 , кДж/моль	-469,9	-285,8	-485,2	-276,9

Решение 10-3: Для того, чтобы вычислить константу скорости прямой реакции при температуре 45,8 °С (318,8 К) следует найти значение энергии ее активации. Это можно сделать, рассчитав энтальпию прямой реакции в стандартных условиях по следствию из закона Гесса:

$\Delta H_r^0 = \sum_i v_i \Delta H_{f,i}^0$ (продуктов реакции) – $\sum_j v_j \Delta H_{f,j}^0$ (исходных веществ), где v_i и v_j – стехиометрические коэффициенты

$$\Delta H_r^0 = (-485,2 \text{ кДж/моль} - 276,9 \text{ кДж/моль}) - (-469,9 \text{ кДж/моль} - 285,8 \text{ кДж/моль}) = -762, \text{ кДж/моль} + 755,7 \text{ кДж/моль} = -6,4 \text{ кДж/моль}$$

Поскольку $\Delta H_r^0 < 0$, то реакция экзотермическая. Тогда количество выделившейся теплоты – есть разница между энергиями активации прямой и обратной реакций:

$$\Delta H_r^0 = E_a (\text{прямой реакции}) - E_a (\text{обратной реакции})$$

$$\text{Следовательно, } E_a (\text{прямой реакции}) = E_a (\text{обратной реакции}) + \Delta H_r^0$$

$$E_a (\text{прямой реакции}) = 53,5 \text{ кДж/моль} - 6,4 \text{ кДж/моль} = 47,1 \text{ кДж/моль}$$

Составим систему уравнений для констант скоростей реакции при двух температурах T_1 и T_2 :

$$\begin{cases} k_1 = Ae^{\frac{-E_{a(\text{прям})}}{RT_1}} \\ k_2 = Ae^{\frac{-E_{a(\text{обр})}}{RT_2}} \end{cases}$$

Разделим первое уравнение на второе:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{Ae^{-\frac{E_a(\text{прям})}{RT_1}}}{Ae^{-\frac{E_a(\text{прям})}{RT_2}}} = e^{\frac{-E_a(\text{прям})}{RT_1} - \frac{-E_a(\text{прям})}{RT_2}} = e^{\frac{-E_a(\text{прям})}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)}$$

Следовательно, $\frac{k_1}{k_2} = e^{\frac{-47100 \text{ Дж/моль}}{8,314 \text{ Дж/(моль*К)}} \left(\frac{318,8\text{К} - 282,6}{282,6\text{К} * 318,8\text{К}} \right)} = e^{-2,276} = 0,102$.

Тогда $k_2 = k_1 / 0,102 = 376,96 \text{ мл/(моль*с)}$

Баллы:

2 балла – за нахождение энтальпии реакции по следствию из закона Гесса

4 балла – за определение значения энергии активации прямой реакции из энергии активации обратной реакции и энтальпии реакции

4 балла – за вычисление константы скорости прямой реакции при температуре 45,8 °С

Задача 10-4. (8 баллов)

Качественный анализ показал, что сточные воды предприятия по производству электроники содержат большое количество ионов Zn^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} и Cd^{2+} . Для того, чтобы произвести их очистку, сточные воды обработали сероводородной водой, в результате чего образовались осадки сульфидов некоторых металлов. Полученные осадки извлекли, промыли водой и отправили в цех для разделения и вторичной переработки. Затем сточные воды обработали раствором сульфида натрия, чтобы осадить оставшиеся металлы. Полученные осадки также извлекли, промыли водой и отправили в цех для разделения и вторичной переработки. Предложите схему извлечения вышеуказанных металлов из сточных вод и их последующего разделения и вторичной переработки с получением чистых металлов.

Справочные данные:

$$\text{PP (ZnS)} = 1,6 * 10^{-21}$$

$$\text{PP (MnS)} = 2,5 * 10^{-10}$$

$$\text{PP (PbS)} = 2,5 * 10^{-27}$$

$$\text{PP (CdS)} = 7,9 * 10^{-27}$$

$$K_{д,1}(\text{H}_2\text{S}) = 10^{-7}$$

$$K_{д,2}(\text{H}_2\text{S}) = 1,3 * 10^{-13}$$

Решение 10-4:

Запишем реакцию осаждения металлов сероводородной водой в кратком ионном виде:



Константа равновесия такой реакции равна:

$$K_p = \frac{[\text{H}^+]^2}{([\text{Me}^{2+}][\text{H}_2\text{S}])} \quad (\text{концентрацию MeS не учитываем, т.к. осадки плохо растворимы в воде})$$

Умножим числитель и знаменатель дроби на $[\text{S}^{2-}]$:

$$K_p = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{([\text{Me}^{2+}][\text{H}_2\text{S}][\text{S}^{2-}])}$$

Отсюда видно, что получается отношение двух констант – суммарной константы диссоциации сероводородной кислоты и произведения растворимости сульфида металла:

$$K_p = K_{д,1,2}(\text{H}_2\text{S}) / \text{PP (MeS)}, \text{ где } K_{д,1,2}(\text{H}_2\text{S}) = K_1(\text{H}_2\text{S}) * K_2(\text{H}_2\text{S}) = 10^{-7} * 1,3 * 10^{-13} = 1,3 * 10^{-20}$$

Рассчитаем значения констант равновесия реакций осаждения:

$$\text{ZnS: } K_p = 1,3 * 10^{-20} / 2,5 * 10^{-22} = 52$$

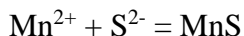
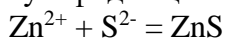
$$\text{MnS: } K_p = 1,3 * 10^{-20} / 2,5 * 10^{-10} = 5,20 * 10^{-11}$$

$$\text{PbS: } K_p = 1,3 * 10^{-20} / 2,5 * 10^{-27} = 5,20 * 10^6$$

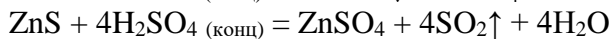
$$\text{CdS: } K_p = 1,3 * 10^{-20} / 7,9 * 10^{-27} = 1,65 * 10^6$$

Из полученных значений видно, что ионы Pb^{2+} и Cd^{2+} можно полностью осадить из сточных вод сероводородной водой, в то время как осаждение ионов Zn^{2+} будет

неполным, а Mn^{2+} не будет осаждаться из сточных вод. Для осаждения оставшихся ионов Zn^{2+} и Mn^{2+} используют раствор сульфида натрия, в результате получают осадки сульфидов цинка и марганца (II):

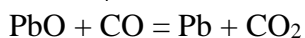


Чтобы разделить первую смесь (PbS , CdS и (частично) ZnS), можно обработать ее кипящей концентрированной серной кислотой:

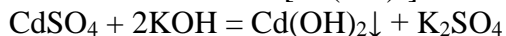
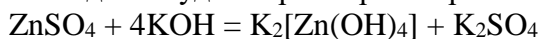


В отличие от сульфатов цинка и кадмия сульфат свинца (II) нерастворим в воде, таким образом можно отделить свинец от цинка и кадмия.

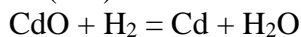
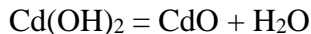
Полученный осадок сульфата свинца прокаливают при температуре выше $1100^\circ C$ с получением оксида свинца, который затем восстанавливают до металлического свинца с помощью оксида углерода (II), угля или водорода:



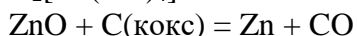
Полученные сульфаты цинка и кадмия обрабатывают избытком концентрированного раствора щелочи. В этих условиях образуются гидроксиды кадмия и цинка, причем последний будет хорошо растворяться в щелочи, в отличие от гидроксида кадмия:



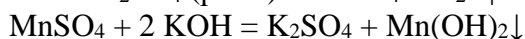
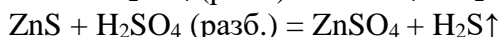
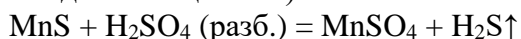
Таким образом можно отделить кадмий от цинка. Полученный гидроксид кадмия при незначительном нагревании (до $300^\circ C$) распадается на оксид кадмия и воду, а сам кадмий можно восстановить из его оксида с помощью водорода при этой же температуре:



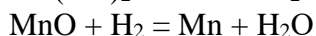
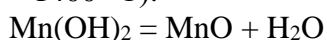
Оставшийся в растворе $K_2[Zn(OH)_4]$ при нагревании до температуры больше $100^\circ C$ распадается с образованием оксида цинка, который можно восстановить до цинка при температурах выше $1000^\circ C$:



Смесь сульфидов марганца и цинка можно обработать разбавленной серной кислотой, чтобы перевести ионы в раствор, а затем добавить концентрированный раствор щелочи, чтобы осадить гидроксид марганца (II) и получить комплексную соль цинка (по аналогии с кадмием и цинком):



Таким образом можно разделить марганец и цинк. Полученный осадок $Mn(OH)_2$ и раствор $K_2[Zn(OH)_4]$ при нагревании разлагаются с образованием оксидов соответствующих металлов, которые затем восстанавливаются до металла при высоких температурах ($1100 - 1400^\circ C$):



Баллы:

2 балла – за обоснование причин осаждения сульфидов металлов сероводородной водой и раствором сульфида натрия

3 балла – за предложение схемы разделения кадмия, свинца и цинка и их последующего восстановления до металлов

3 балла – за предложение схемы разделения марганца и цинка и их последующего восстановления до металлов

Задача 10-5. (11 баллов)

При взаимодействии растворов дихлорида некоторого металла А и аммиака в зависимости от концентрации и соотношения реагентов могут получаться разные продукты. Если аммиак находится в избытке, то в осадок выпадает *плавкий белый преципитат*, на 9,2 масс. % состоящий из азота и на 23,2 масс. % - из хлора. Если же количества хлорида металла А и аммиака сопоставимы, а реакция протекает в разбавленных растворах, то образуется *неплавкий белый преципитат*, который содержит 5,6 масс. % азота и 14,1 масс. % хлора. Установите формулы преципитатов и напишите уравнения образования обоих веществ. Могут ли данные вещества использоваться в качестве аммонийных удобрений?

Решение 10-5:

Предположительная формула продукта взаимодействия хлорида металла А и аммиака – $A_xCl_yN_zH_b$. Рассчитаем соотношение известных элементов – хлора и азота. Пусть масса продуктов 100 г. Тогда:

В случае плавкого белого преципитата: $y:z = n(Cl):n(N) = m(Cl)/M(Cl) : m(N)/M(N) = 23,2 \text{ г} / 35,5 \text{ г/моль} : 9,2 \text{ г} / 14 \text{ г/моль} = 0,65 \text{ моль} : 0,65 \text{ моль} = 1:1$

В случае неплавкого белого преципитата: $y:z = n(Cl):n(N) = 14,1 \text{ г} / 35,5 \text{ г/моль} : 5,6 \text{ г} / 14 \text{ г/моль} = 0,4 \text{ моль} : 0,4 \text{ моль} = 1:1$

Таким образом, в обоих случаях формула продукта взаимодействия – $A_x(ClN)_aH_b$.

Рассчитаем соотношение содержания металла А к азоту:

$x : a = n(A) : n(N) = m(A)/M(A) : n(N) / M(N) = (100 - m(Cl) - m(N) - m(H))/M(A) : m(N)/M(N)$

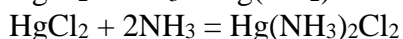
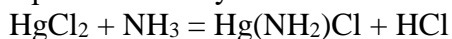
В случае плавкого белого преципитата: $x : a = (100 - 23,2 - 9,2 - m(H))/M(A) : (9,2 / 14) = (67,6 - m(H))/M(A) : 0,65 = 104 - 0,65m(H) / M(A) \rightarrow M(A) = (104 - 0,65 m(H)) * (a:x)$

В случае неплавкого белого преципитата: $x : a = (100 - 14,1 - 5,6 - m(H))/M(A) : (9,2 / 14) = (80,3 - m(H)) / M(A) : 0,4 = 201 - 0,4m(H) / M(A) \rightarrow M(A) = (201 - 0,4 m(H)) * (a:x)$

Поскольку масса водорода в молекуле невелика, то ею в первом приближении можно пренебречь. Тогда в случае неплавкого белого преципитата $M(A) \approx 201 * (a:x)$. Поскольку x и a – это натуральные целые числа, путем их перебора можно определить природу металла А. Если $x = 1$, $a = 1$, то $M(A) = 201 \text{ г/моль}$. Таким образом, можно предположить, что рассматриваемый металл – ртуть. Тогда формула неплавкого белого преципитата: $HgClNH_b$. Поскольку молярная масса А практически не отличается от молярной массы Hg, то в молекуле может содержаться всего 1 или 2 атома Н. В таком случае, наиболее вероятная формула неплавкого белого преципитата – $HgClNH_2$ (амидохлорид ртути (II)).

В случае плавкого белого преципитата наиболее вероятные значения x и a : $x=1$, $a=2$. Формула плавкого белого преципитата – $HgCl_2N_2H_b$. В таком случае различие между $2 * M(A)$ (208 г/моль) и $M(Hg)$ скорее всего обусловлено наличием большого числа атомов Н. Наиболее вероятное соединение, отвечающее вышеуказанной брутто-формуле, - это $Hg(NH_3)_2Cl_2$ – хлорид диамминртути (II).

Уравнения получения плавкого и неплавкого белого преципитатов:



Поскольку указанные выше соединения содержат тяжелый металл – ртуть, то их ни в коем случае нельзя использовать в качестве удобрений (тяжелые металлы будут проникать из почвы в растения, делая их непригодными для употребления в пищу человеком и животными).

Баллы:

2 балла – за выведение общей формулы преципитатов и расчет соотношения атомов азота и хлора

4 балла – за выведение формулы для расчета молярной массы металла М и определение его природы

4 балла – за установление формул плавкого и неплавкого белого преципитата

1 балл – за вывод о пригодности преципитатов в качестве удобрений